

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 74 31462**

---

(54) Procédé d'enregistrement et de stabilisation d'images.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). G 03 C 1/727.

(22) Date de dépôt ..... 13 septembre 1974, à 16 h 20 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 20 septembre 1973, n. 44.200/1973 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 16 du 18-4-1975.

---

(71) Déposant : AGFA-GEVAERT, Naamloze Vennootschap, résidant en Belgique.

(72) Invention de : Hendrik Emmanuel Kokelenberg, Rafaël Pierre Samijn, Jozef Willy Van Den Houte et Robert Joseph Pollet.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne un procédé d'enregistrement, destiné à former une image permanente ou stabilisée, obtenue par l'exposition, suivant une information, d'un matériau photographique formant des radicaux libres, ainsi qu'il est défini ci-dessous, ledit procédé comprenant l'opération consistant à inactiver la photosensibilité du composé qui produit les radicaux libres.

On entend par le terme de "matériau photosensible formant des radicaux libres", tel qu'il est employé dans la présente description, un matériau photosensible, dans lequel au moins un des ingrédients photosensibles est un composé polyhalogéné organique sensible à la radiation ultraviolette et/ou à la lumière visible, produisant des photoradicaux lorsqu'il est exposé aux dites radiations.

Des systèmes chromogènes photographiques, basés sur l'emploi dudit composé polyhalogéné, et un composé précurseur de colorant ont été décrits, par exemple par R.A. Fotland dans J. Phot. Sci., 18(1970), 33-37, dans les brevets américains nos. 3.102.810 et 3.377.167 demandés resp. le 5 avril 1961 aux noms de Robert H. Sprague, L. Fichter, Jr. et William P. Hamilton et le 2 avril 1965 au nom de Harry L. Fichter, Jr., dans les brevets britanniques no. 1.151.578 demandé le 19 octobre 1966 au nom de Horizons Inc. et no. 1.073.345 demandé le 1er octobre 1964 au nom de Horizons Inc. et dans les brevets belges no. 771.848 demandé le 27 août 1971, no. 786.973 demandé le 31 juillet 1972, no. 737.339 demandé le 9 août 1972 et no. 790.340 demandé le 20 octobre 1972, tous au nom de Agfa-Gevaert N.V.

Dans tous ces systèmes chromogènes, le tétrabromure de carbone et/ou l'iodoforme constituent les composés générateurs de radicaux les plus communément utilisés, car ces composés ont une photosensibilité excellente, par comparaison avec celle d'autres représentants de la classe des composés polyhalogénés organiques photosensibles.

Une des techniques de stabilisation présentement connues fait appel à la volatilité du tétrabromure de carbone, qui peut être éliminé des parties non exposées du matériau d'enregistrement relativement facilement par l'évaporation. Une température

de stabilisation convenable est, par exemple, située dans l'intervalle de 100 à 150°.

L'évaporation du tétrabromure de carbone en présence du personnel opérateur pose, toutefois, un problème, car ce composé n'est pas physiologiquement inerte et on le classe parmi les substances toxiques (voir I. Sax, Dangerous Properties of Industrial Materials (1968)).

Le problème posé par la toxicité subsiste lorsqu'on utilise une autre technique de stabilisation, qui est également d'emploi courant, à savoir la technique basée sur l'extraction du composé polyhalogéné photosensible.

Dans la technique de stabilisation-extraction connue, on fait usage d'un solvant du composé polyhalogéné photosensible, solvant qui n'affecte pas ou n'affecte que faiblement l'agent liant de la couche d'enregistrement. Certains solvants, tels que l'éther diéthylique, bien qu'ils soient des agents d'extraction excellents, ne peuvent être utilisés à cause du risque d'explosion. D'autres solvants d'extraction convenables, appartenant à la classe des hydrocarbures aliphatiques halogénés liquides, ne sont pas miscibles à l'eau et ne peuvent être rejetés à l'égout.

A présent, un procédé d'enregistrement a été trouvé, qui comprend la stabilisation de l'image et qui comprend les opérations consistant :

(1) à exposer suivant l'image, à une radiation électromagnétique active, un matériau d'enregistrement contenant, dans une couche d'enregistrement, un composé précurseur de colorant et au moins un composé polyhalogéné organique photosensible, apte à produire des photoradicaux et un colorant avec ledit composé précurseur de colorant, lorsqu'il est exposé à la radiation ultraviolette et/ou à la lumière visible, et

(2) à transformer par la chaleur le composé polyhalogéné non décomposé, en une substance non photosensible, par la réaction avec au moins une substance stabilisante choisie dans le groupe consistant en triphénylamine, une "base douce" qui contient du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du sélénium ou de tellure,

et un composé  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement non saturé, dans lequel au moins l'atome de carbone en position  $\alpha$  d'au moins un des groupes éthylène, est lié à un groupe cyano, un groupe cyanométhyle, un groupe acyle, un groupe acyloxy, un groupe alcoxycarbonyle, un groupe carbamoyl, ou un groupe aryle, ladite ou lesdites substances stabilisantes étant disponibles dans une couche adjacente à la couche d'enregistrement pour permettre, lors du chauffage, la réaction avec le composé polyhalogéné non photodécomposé.

On entend par le terme de "base douce", dans la présente invention, une substance dont la constante de vitesse de réaction, de la réaction de la base avec le complexe trans-Pt (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a un logarithme supérieur à 3. Des bases douces, qui ont cette propriété, sont décrites dans Science 151, 172-177 (1966) et dans J.Chem.Educ., 45, 581-587 (1968), plus particulièrement dans le Tableau 3 de l'article "Acids and Bases, HSAB" par Ralph G.Pearson.

La présente invention comprend en outre un matériau de copie complet d'une pièce, contenant le composé polyhalogéné photosensible et l'agent stabilisant hors de contact chimique mutuel direct à la température ordinaire (20 à 30°), mais dans un état tel que le contact réactionnel s'effectue par le chauffage du matériau à une température supérieure à 60°.

Dans le système du matériau de copie complet d'une pièce, on peut mettre en oeuvre différentes techniques pour garder le composé polyhalogéné et la "base douce" et/ou un phénol à empêchement stérique hors de contact réactionnel chimique à une température inférieure à 60°. Par exemple, on garde les réactifs hors de contact chimique direct en enveloppant au moins un des réactifs dans des capsules ou des gouttelettes qui contiennent une coquille ou une enveloppe d'une matière, qui est normalement une matière polymère ou une cire, qui empêche le contact direct avec l'autre réactif. La coquille des capsules ou l'enveloppe des gouttelettes se rompt ou s'amollit sous l'effet du chauffage, par suite de quoi les réactifs viennent en contact réactionnel.

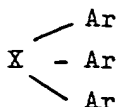
Les matériaux de copie complets, d'une pièce, préférés, mis en oeuvre selon la présente invention, contiennent le composé polyhalogéné organique photosensible et la substance stabilisante hors de contact réactionnel chimique au moins à une température

- inférieure à 60° dans des couches de liant distinctes, dont la couche qui contient la substance stabilisante est adjacente à la couche qui contient le composé polyhalogéné et est appliquée à partir d'une solution dans un liquide volatil qui n'est pas un
- 5 solvant vis-à-vis du composé polyhalogéné et du liant contenu dans la couche à image, comprenant le composé polyhalogéné et le composé précurseur de colorant. La réaction prématurée est effectivement évitée lorsque, dans une première couche portée par le support, par exemple un support de résine, du matériau
- 10 d'enregistrement, un liant à base d'homopolymère ou de copolymère du vinylcarbazole, contenant le composé précurseur de colorant, par exemple un composé spiropyrane et un composé polyhalogéné, tout en étant insoluble ou faiblement soluble dans l'éthanol ou le méthanol, est appliqué par l'enduction, et la
- 15 substance stabilisante est appliquée dans un liant polymère et qui est hautement soluble dans l'éthanol. Des liants préférables pour la couche superficielle sont, par exemple, le nitrate de cellulose, l'acétate de polyvinyle, l'éthylcellulose et le polyvinylbutyral.
- 20 Si elle est appliquée par l'enduction sur un support amovible, la pellicule à base de polymère ou de copolymère de vinylcarbazole elle-même, contenant le composé précurseur de colorant et le composé polyhalogéné, peut servir de support, mais, de préférence, elle est supportée de manière permanente par une pellicule distincte, résistant à la chaleur, par exemple par une pellicule à base de polyester, de préférence par une pellicule de té-
- 25 réphthalate de polyéthylène. Le rapport pondéral d'homopolymère ou de copolymère de vinylcarbazole au composé précurseur de colorant dans le matériau à système à feuille complète d'une pièce,
- 30 peut se situer dans l'intervalle d'environ 20/1 à 2/1.
- La triphénylamine et l'agent stabilisant à base de base douce sont de préférence présents dans le matériau d'enregistrement au moins en quantités équimolaires par rapport au composé polyhalogéné photosensible.
- 35 La quantité molaire du composé  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement non saturé est de préférence d'au moins 2 fois plus grande que la quantité molaire du composé polyhalogéné photosensible, dans le

matériau d'enregistrement.

Si l'on utilise des plastifiants dans la couche qui contient la triphénylamine, la base douce et/ou le composé  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement non saturé, la préférence est donnée à ceux qui n'opacifient pas le matériau d'enregistrement, ou, en d'autres mots, à ceux qui sont compatibles avec le liant, par exemple le nitrate de cellulose. Le plastifiant devrait donc être soluble dans le même solvant que le liant. Il doit être fondamentalement non volatil dans les conditions normales d'emmagasinement. Des plastifiants convenables pour le nitrate de cellulose sont, par exemple, le polyalkylène-glycol et le camphre.

Des agents stabilisants particulièrement utiles du type de la base douce contenant un des éléments comme le phosphore, l'arsénic, l'antimoine ou le bismuth, répondent à la formule de structure suivante :



dans laquelle :

X représente un atome de phosphore, d'arsenic, d'antimoine, ou de bismuth, et

Ar représente un groupe aryle, par exemple un groupe phényle.

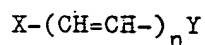
L'emploi de tels composés triaryliques dans un mélange photosensible qui contient un leuco-colorant et un composé organique halogéné photosensible a été décrit déjà dans le brevet britannique no. 1.161.058 demandé le 12 octobre 1966 au nom de Horizons Inc. .

Des agents stabilisants préférables, appartenant au type de la base douce, sont donnés dans le Tableau 1, avec leur formule de structure, leur point de fusion et une référence concernant leur préparation.

Tableau 1.

No.	Formule de structure	Point de fusion ou point d'ébullition, °C	Référence concernant la préparation
1	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	74-76	P. Pfeiffer, Ber. 37, 4620 (1904)
2	$(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$	230	O. Neunhoeffer, Ber., 94, 2515 (1961)
3	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3\text{P}$	p.éb. 150 (50 mm Hg)	W. Davies, J. Chem. Soc., 1929 33
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	50	G. Hiers, Org. Synth. Coll. Vol. 1 535
5	$(\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	127	T. Talalaevce J. Gen. Chem. U.S.S.R. 16 777 (1946)
6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$	p.éb. 165 (12 mm Hg)	H. Leicester, Org. Synth. Coll. Vol. II, 238

Les composés  $\alpha, \beta$ -éthyléniquement non saturés, destinés à être employés en tant qu'agents stabilisants selon la présente invention, répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle :

X représente un groupe aryle, par exemple un groupe phényle, un groupe -CN, un groupe -CH<sub>2</sub>CN, un groupe acyle, par exemple un groupe benzoyle, un groupe acyloxy, un groupe alcoxycarbonyle, un groupe aryloxy-carbonyle ou un groupe carbamoyle,

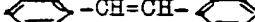
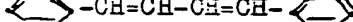
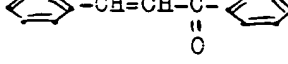
Y représente un atome d'hydrogène ou un des groupes mentionnés pour X, et

n vaut 1 ou 2.

Des composés non saturés préférables sont donnés dans le

Tableau 2, avec leur formule de structure, leur point de fusion et une référence concernant leur préparation.

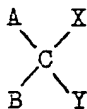
Tableau 2.

5	No.	Formule de structure	Point d'ébullition (p.éb.) ou point de fusion (p.fus.), °C	Référence concernant la préparation
10	1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	(p.éb.) 78	C.Monreau, Bull. Soc.Chim.France (4) 27, 903
	2	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\text{  }}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	(p.éb.) 72	A.Sladkov, J.Gen. Chem.U.S.S.R., 24,459(1954)
15	3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CN}$	(p.éb.)118	P.Bruylants, Bull. Soc.Chim.Belge 31, 176
	4		(p.fus.)125	Beilstein, E II Vol.5(1943),537
20	5		(p.fus.)147	Beilstein, E II Vol.5(1943),589
	6		(p.fus.) 59	Beilstein, E II Vol.7(1948),423

25 Les agents stabilisants susdits, qui sont particulièrement  
 avantageux lorsqu'ils sont utilisés en conjonction avec le té-  
 trabromure de carbone, sont aussi efficaces pour la stabilisa-  
 tion des matériaux photosensibles qui contiennent des composés  
 polyhalogénés organiques photosensibles, autres que le tétra-  
 30 bromure de carbone.

Des composés polyhalogénés organiques photosensibles, qui  
 acquièrent une photosensibilité réduite par la réaction avec  
 les agents stabilisants susdits, répondent à la formule générale  
 suivante, qui comprend le tétrabromure de carbone :

35





dans laquelle :

chacun des radicaux A, B, X et Y consiste en un atome d'halogène comme le chlore, le brome, et l'iode, ou

- 5 dans laquelle un desdits radicaux A, B, X ou Y représente un groupe alkyle, y compris un groupe alkyle substitué, par exemple un radical alkyle halogéné, un radical hydroxy-alkyle ou un radical aralkyle, par exemple le benzyle, un groupe quinoxaline, un groupe aryle, un groupe aryle substitué, un groupe aroyle ou un groupe aryl-sulfonyl, et les autres radicaux représentent le
- 10 chlore, le brome ou l'iode, ou dans laquelle deux desdits radicaux A, B, X et Y représentent un groupe acylé aromatique, par exemple le benzoyl, et les autres radicaux représentent le chlore, le brome ou l'iode.

- Des représentants particulièrement convenables, qui répondent
- 15 à cette formule générale, sont des halogénures organiques, tels que le tétrabromure de carbone, le bromoforme, l'iodoforme, l'héxachloréthane, l'héxabrométhane, le pentabrométhane, le tétrabromo-1,1,2,2-éthane, l' $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribromacétophénone, l' $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribromométhylsulfonylbenzène, et ses dérivés substitués par un atome
- 20 de chlore ou un groupe nitro, le tribométhanol et les composés à base de tribromométhyl-2-quinoxaline, décrits dans le brevet belge no. 757.145 demandé le 7 octobre 1970 au nom de Agfa-Gevaert N.V. .

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention.

- 25 Les parties, pourcentages et rapports sont en poids, à moins qu'il ne soit autrement spécifié.

Exemple 1

- On utilise 24 parties de tétrabromure de carbone, 24 parties d'iodoforme, 24 parties de méthyl-3-di- $\beta$ -naphtospiropyrane,
- 30 100 parties de poly-N-vinylcarbazole, 2 parties d'huile de silicone, dissous dans 1446 parties de trichloréthylène et 1336 parties de chlorure de méthylène, pour appliquer par l'enduction une couche à image A sur un support de téréphtalate de polyéthylène à raison de 95 ml par mètre carré.

- 35 La couche stabilisante B est appliquée par l'enduction sur la couche A à raison de 38 ml par mètre carré, à partir de la composition suivante :

50 ml d'une solution à 5% de nitrate de cellulose dans l'éthanol,  
et

50 ml d'une solution à 10% de triphénylstibine dans l'éther monométhylque d'éthylène-glycol.

- 5       Après séchage, ce matériau est exposé pendant 20 s à la radiation ultraviolette dans un appareil de copie diazo Actina SH (marque de fabrique), contenant une lampe UV de 1000 W et on le chauffe pendant 8 s à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

10   Exemple 2

On applique par l'enduction, sur la même couche à image que celle qui est décrite dans l'Exemple 1, une couche stabilisante, à raison de 76 ml par mètre carré, de la composition suivante :

- 50 ml d'une solution à 10% d'éthylcellulose dans le dioxanne et  
15 50 ml d'une solution à 10% de triphénylstibine dans l'éther monométhylque d'éthylène-glycol.

- Après séchage, ce matériau est exposé à la radiation ultraviolette ainsi qu'il est décrit dans l'Exemple 1, et chauffé pendant 30 s à 130° (ou pendant 90 s à 120°). On obtient une  
20 image stable à la lumière.

Exemple 3

On applique par l'enduction, sur la même couche à image que celle qui est décrite dans l'Exemple 1, une couche stabilisante, à raison de 76 ml par mètre carré, à partir de la composition  
25 suivante : 50 ml d'une solution à 10% de polyvinylbutyral dans l'éthanol et 50 ml d'une solution à 7% de triphénylstibine dans l'éther monométhylque d'éthylène-glycol.

- Après séchage, on expose ce matériau à l'image comme il est décrit dans l'Exemple 1 et on le chauffe pendant 6 s à 130°. On  
30 obtient une image stable à la lumière.

Exemple 4

On applique par l'enduction, sur la même couche à image que celle qui est décrite dans l'Exemple 1, une couche stabilisante, à raison de 152 ml par mètre carré, de la composition suivante :  
35 50 ml d'une solution à 20% d'acétate de polyvinyle dans le méthanol et 50 ml d'une solution à 12% de tritolylstibine dans le benzène.

Après séchage, ce matériau est exposé à l'image ainsi qu'il est décrit dans l'Exemple 1 et chauffé pendant 40 s à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

Exemple 5

5 On applique par l'enduction, sur la même couche à image que celle qui est décrite dans l'Exemple 1, une couche stabilisante, à raison de 152 ml par mètre carré, à partir de la composition suivante : 50 ml d'une solution à 20% de nitrate de cellulose dans le méthanol et 50 ml d'une solution à 10% de sélénure de  
10 diphényle dans le méthanol.

Après séchage, ce matériau est exposé à l'image, comme il est décrit dans l'Exemple 1, et chauffé pendant 40 s à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

Exemple 6

15 On applique par l'enduction, sur la même couche à image que celle qui est décrite dans l'Exemple 1, une couche stabilisante, à raison de 152 ml par mètre carré, à partir de la composition suivante : 50 ml d'une solution à 30% d'éthylcellulose dans l'éthanol et 50 ml d'une solution à 12% de propène-nitrile-3 dans  
20 l'éthanol.

Après séchage, on expose ce matériau suivant l'image, ainsi qu'il est décrit dans l'Exemple 1 et on le chauffe pendant 40 s à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

Exemple 7

25 On applique par l'enduction, sur la même couche à image que celle qui est décrite dans l'Exemple 1, une couche stabilisante, à raison de 152 ml par mètre carré, à partir de la composition suivante : 50 ml d'une solution à 20% d'acétate de polyvinyle dans l'éthanol et 50 ml d'une solution à 10% de triphénylphos-  
30 phine dans le méthanol.

Après séchage, on expose ce matériau suivant l'image à la radiation ultraviolette et on le chauffe pendant 40 s à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

Exemple 8

35 On applique par l'enduction, sur un support de téréphtalate de polyéthylène d'une épaisseur de 0,10 mm, à raison de 76 ml par mètre carré, la composition suivante : 50 ml d'une solution

à 10% de résine phénolique dans le méthanol et 50 ml d'une solution à 8% de triphénylstibine dans l'éther monométhylque d'éthylène-glycol. On applique par l'enduction, sur cette couche stabilisante, une couche photosensible ayant la composition de la  
5 couche A de l'Exemple 1, mais à raison de 152 ml par mètre carré.

Après séchage, on expose ce matériau à la radiation ultraviolette et on le chauffe à 130° pendant 2 minutes. On obtient une image stable à la lumière.

#### Exemple 9

10 On applique par l'enduction, sur un support de téréphtalate de polyéthylène d'une épaisseur de 0,10 mm, à raison de 152 ml par mètre carré, la composition suivante : 12 parties de  $\alpha, \alpha, \alpha$ -tribromoquinoxaline-2, 12 parties de méthyl-3-di- $\beta$ -naphtospiropyrane, 50 parties de poly-N-vinylcarbazole, 1 partie d'huile de  
15 silicone, dissous dans 1446 parties de trichloréthylène et 1336 parties de chlorure de méthylène.

On applique par l'enduction, sur cette couche à image, une couche stabilisante à raison de 76 ml par mètre carré, à partir de la composition suivante : 50 ml d'une solution à 10% de triphénylstibine dans l'éther monométhylque d'éthylèneglycol et  
20 50 ml d'une solution à 10% d'éthylcellulose dans le méthanol.

Après séchage, ce matériau est exposé à la radiation ultraviolette et chauffé pendant 4 s à 140°. On obtient une image stable à la lumière.

#### 25 Exemple 10

On applique par l'enduction sur un support de téréphtalate de polyéthylène d'une épaisseur de 0,10 mm, à raison de 152 ml par mètre carré, la composition suivante : 15 parties de tétrabromure de carbone, 15 parties d'iodoforme, 15 parties de méthyl-  
30 3-di- $\beta$ -naphtospiropyrane en tant que précurseur de colorant, 1,5 partie de cétone de Michler, 50 parties de polystyrène, dissous dans 1446 parties de trichloréthylène et 1336 parties de chlorure de méthylène.

On applique par l'enduction, sur cette couche à image, une  
35 couche stabilisante à raison de 76 ml par mètre carré, à partir de la composition suivante : 50 ml d'une solution à 10% de triphénylstibine dans l'éther monométhylque d'éthylèneglycol et

50 ml d'une solution à 10% d'éthylcellulose dans le méthanol.

Après séchage, ce matériau est exposé à la radiation ultraviolette et chauffé pendant 30 s à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

#### 5 Exemple 11

On applique par l'enduction, sur un support de téréphtalate de polyéthylène d'une épaisseur de 0,10 mm, à raison de 152 ml par mètre carré, la composition suivante : 20 parties de tétra-bromure de carbone, 25 parties de p-diméthylaminostyryl-4-quinoline en tant que précurseur de colorant, 50 parties de polystyrène, dissous dans 1446 parties de trichloréthylène et 1336 parties de chlorure de méthylène.

On applique par l'enduction, sur cette couche à image, une couche stabilisante, à raison de 76 ml par mètre carré, la composition suivante : 50 ml d'une solution à 10% de triphénylstibine dans l'éther monométhylique d'éthylèneglycol et 50 ml d'une solution à 10% d'éthylcellulose dans le méthanol.

Après séchage, on expose ce matériau à la radiation ultraviolette et on le chauffe pendant 1 minute à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

#### Exemple 12

On applique par l'enduction sur la même couche à image que celle qui est décrite dans l'Exemple 1, une couche stabilisante, à raison de 50 ml par mètre carré, de la composition suivante : 35 ml d'une solution à 10% de polyvinylbutyral dans le méthanol, 10 ml d'éther monométhylique d'éthylène-glycol et 35 ml d'une solution à 5%, dans le toluène, du composé 4 du Tableau 2.

Après séchage, on expose ce matériau à la radiation ultraviolette ainsi qu'il est décrit dans l'Exemple 1, et on le chauffe pendant 60 s à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

#### Exemple 13

On applique par l'enduction sur la même couche à image que celle qui est décrite dans l'Exemple 1, une couche stabilisante, à raison de 76 ml par mètre carré, de la composition suivante : 40 ml d'une solution à 10% de polyvinylbutyral dans le méthanol, et 40 ml d'une solution à 5% de triphénylamine dans le toluène.

Après séchage, on expose ce matériau à la radiation ultra-

violette, ainsi qu'il est décrit dans l'Exemple 1, et on le chauffe pendant 60 s à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

Exemple 14

- 5 On applique par l'enduction sur la même couche à image que celle qui est décrite dans l'Exemple 1, une couche stabilisante, à raison de 50 ml par mètre carré, à partir de la composition suivante : 40 ml d'une solution à 10% de polyvinylbutyral dans le méthanol, et 40 ml d'une solution à 5% dans l'éther monométhyl-  
10 thylique d'éthylène-glycol, du composé 6 du Tableau 2.

Après séchage, on expose ce matériau à la radiation ultraviolette, comme il est décrit dans l'Exemple 1, et on le chauffe pendant 45 s à 130°. On obtient une image stable à la lumière.

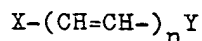
# REVENDEICATIONS

1. Procédé d'enregistrement avec stabilisation d'image, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations qui consistent :

5 (1) à exposer suivant l'image, à une radiation électromagnétique active, un matériau d'enregistrement contenant, dans une couche d'enregistrement, un composé précurseur de colorant et au moins un composé polyhalogéné organique photosensible, apte à produire des photoradicaux et un colorant avec le composé précurseur de colorant, lorsqu'il est exposé à la radiation  
10 ultraviolette et/ou à la lumière visible, et

(2) à chauffer le matériau d'enregistrement photo-exposé, ce qui transforme le composé polyhalogéné non décomposé en une substance non photosensible par la réaction avec au moins une  
15 substance stabilisante, choisie dans le groupe consistant en triphénylamine, une base douce, contenant du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du sélénium ou du tellure, et un composé  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement non saturé, dans lequel au  
20 moins l'atome de carbone situé en position  $\alpha$  d'au moins un des groupes éthylène est lié à un groupe cyano, un groupe cyanométhyle, un groupe acyle, un groupe acyloxy, un groupe alcoxycarbonyle, un groupe carbamoyl ou un groupe aryle, ladite ou lesdites substances stabilisantes étant disponibles dans une couche  
25 adjacente à la couche d'enregistrement pour permettre, lors du chauffage, la réaction avec le composé polyhalogéné non photo-décomposé.

2. Procédé d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent stabilisant répond à la formule générale  
30 suivante :



dans laquelle :

X représente un groupe aryle, le groupe -CN, le groupe -CH<sub>2</sub>CN, un groupe acyle, un groupe acyloxy, un groupe alcoxycarbonyle,  
35 un groupe aryloxy-carbonyle ou un groupe carbamoyl, Y représente un atome d'hydrogène ou un groupe représenté par le groupe X, et

n vaut 1 ou 2.

3. Procédé d'enregistrement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent stabilisant est disponible, pour la stabilisation, dans une feuille de copie complète d'une pièce, dans laquelle l'agent stabilisant est présent dans une couche de liant adjacente à la couche d'enregistrement.

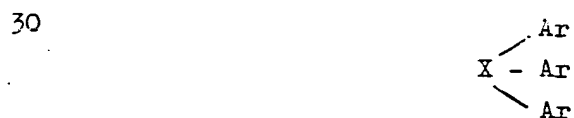
4. Procédé d'enregistrement selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau d'enregistrement contient, sur un support, une première couche contenant, dans un liant, lequel est un homopolymère ou un copolymère du vinylcarbazole, le composé polyhalogéné photosensible et un composé précurseur de colorant, et l'agent stabilisant ou un mélange d'agents stabilisants est contenu dans un liant polymère, en une couche superficielle, appliquée sur la première couche dans un solvant qui ne constitue par un solvant vis-à-vis du liant de la première couche.

5. Procédé d'enregistrement selon la revendication 4, caractérisé en ce que le liant de la couche superficielle est le nitrate de cellulose.

6. Procédé d'enregistrement selon une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé précurseur de colorant est un composé à base de spiropyrane.

7. Procédé d'enregistrement selon une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche d'enregistrement contient du tétrabromure de carbone ou un mélange de tétrabromure de carbone et d'iodoforme.

8. Procédé d'enregistrement selon une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la base douce répond à la formule de structure suivante :



dans laquelle :

X représente un atome de phosphore, d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth, et

Ar représente un groupe aryle.

9. Matériau de copie complet d'une pièce, contenant un com-



posé précurseur de colorant, au moins un composé polyhalogéné photosensible et un agent stabilisant ou un mélange d'agents stabilisants, ce composé polyhalogéné et cet agent stabilisant étant gardés hors de contact chimique mutuel direct à la température ordinaire, mais dans un état tel que le contact réactionnel puisse être obtenu en chauffant le matériau à une température supérieure à 60°, et le ou les agents stabilisants sont choisis dans le groupe consistant en la triphénylamine, une base douce contenant du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du sélénium ou du tellure, et un composé  $\alpha, \beta$ -éthyléniquement non saturé, dans lequel au moins l'atome de carbone situé dans la position  $\alpha$  d'au moins un des groupes éthylène est lié à un groupe cyano, à un groupe cyanométhyle, à un groupe acyle, à un groupe acyloxy, à un groupe alcoxycarbonyle, à un groupe carbamoyl ou à un groupe aryle.

10. Matériau de copie complet d'une pièce selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé polyhalogéné et l'agent stabilisant sont contenus, hors de contact chimique à une température inférieure à 60°, dans des couches de liant distinctes, dont la couche qui contient l'agent stabilisant est adjacente à la couche qui contient le composé polyhalogéné photosensible et est appliquée à partir d'une solution dans un liquide volatil, qui n'est pas un solvant vis-à-vis du composé polyhalogéné et vis-à-vis du liant de la couche qui contient le composé polyhalogéné et le composé précurseur de colorant.

11. Matériau de copie complet d'une pièce selon une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le matériau d'enregistrement contient, sur un support, dans une première couche, un liant à base d'un homopolymère ou d'un copolymère du vinylcarbazole, contenant le composé précurseur de colorant et le composé polyhalogéné photosensible et, dans une couche superficielle, appliquée sur ladite première couche, l'agent stabilisant, dans un liant qui est appliqué à partir d'un solvant contenant de l'éthanol.

12. Matériau de copie complet d'une pièce selon la revendication 11, caractérisé en ce que la couche superficielle contient comme liant le nitrate de cellulose, l'acétate de polyvinyle,

l'éthylcellulose et et polyvinylbutyral.

13. Matériau de copie complet d'une pièce selon une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que le composé pré-curseur de colorant est un composé à base de spiropyrane.

5 14. Matériau de copie complet d'une pièce selon une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que la tri-phénylamine ou une base douce est présente dans le matériau en quantité au moins équimolaire par rapport à la quantité du composé polyhalogéné photosensible.

10 15. Matériau de copie complet d'une pièce selon une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que le composé  $\alpha,\beta$ -éthyléniquement non saturé est présent dans le matériau en une quantité molaire valant au moins 2 fois la quantité molaire du composé polyhalogéné photosensible.

15